

## **JP54-030986**

Publication number: JP54-030986

Publication date: 1979-03-07

Application number: JP52-095933

Application date: 1977-08-09

Inventor: TERADA Hirohiko

SAKAI Masao

KURIYAMA Masao

Applicant: Shikishima Boseki K.K.

⑬日本国特許庁  
公開特許公報

⑭特許出願公開  
昭54—30986

⑮Int. Cl.<sup>2</sup>  
D 06 P 5/22  
D 06 P 3/60

識別記号

⑯日本分類  
48 B 02  
48 B 111

庁内整理番号  
6859—4H  
6859—4H

⑰公開 昭和54年(1979)3月7日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑱セルロース系繊維の染色方法

⑲特 願 昭52—95933

⑳出 願 昭52(1977)8月9日

㉑発 明 者 寺田裕彦  
桜井市大字茅原629番地  
同 酒井雅夫

高槻市北昭和台町33—17

㉒発 明 者 栗山正夫

伊丹市北伊丹4丁目11

㉓出 願 人 敷島紡績株式会社

大阪市東区備後町3丁目35番地

㉔代 理 人 弁理士 酒井正美

明 細 書

1.発明の名称

セルロース系繊維の染色方法

2.特許請求の範囲

セルロース系繊維に酸性基、および酸性基を含まない芳香族置換基を導入し、酸性基の導入量を80ないし180ミリ当量／セルロース系繊維毎とし、酸性基を含まない芳香族置換基の置換度を0.07ないし0.4とし、得られた繊維をカチオン染料で染色することを特徴とする、セルロース系繊維の染色方法。

3.発明の詳細な説明

この発明は、セルロース系繊維を、その風合を損なうことなく、カチオン染料により鮮明かつ堅牢に染色する方法に関するものである。

カチオン染料は、塩基性染料親和性アクリル繊維およびカチオン染料可染型ポリエステル繊維に対しては、すぐれた染着性を示すが、セルロース

系繊維に対しては、染着性を示さない。したがって、セルロース系繊維と、塩基性染料親和性アクリル繊維またはカチオン染料可染型ポリエステル繊維との混紡もしくは交織製品は、これをカチオン染料で均一に染色することができない。そこで、上記のような混紡または交織製品を、セルロース系繊維特有の風合と吸湿性を損なうことなく、カチオン染料で鮮明かつ堅牢に染色する方法の出現が要望された。

一方、セルロース系繊維に一定の前処理をしてから、カチオン染料で染色することが試みられている。その前処理法としては、(1)タンニン酸と吐酒石を用いる媒染法、(2)酸性基(例えばカルボキシメチル基)を導入する方法、および(3)酸性基を導入した後、アセチル化する方法(特公昭40—18025号)が知られている。しかし、上記(1)の方法によるときは、色相がくすんだものとなり、カチオン染料の長所である鮮明さが失われると

いう欠点があつた。また、同の方法によるときは、洗濯堅牢度が極めて悪いという欠点があつた。さらに、別の方法によるときは、洗濯堅牢度を増すために、アセチル基の置換度を上げれば上げるほど、セルロース系繊維特有の風合と吸湿性が損なわれるという欠点があつた。具体的にいうと、アセチル基の置換度が0.8附近までは、風合はほとんど損なわれないが、洗濯堅牢度が充分でなく、置換度を1.5程度に上げると、洗濯堅牢度は増すが、風合が損なわれるという欠点を生じた(後記第1段参照)。

それ故、従来の方法は、まだ満足できるものではなかつた。この発明は、上記の欠点を改善するためになされたものである。

この発明者等は、ベンゾイル化したセルロース系繊維が、塩基性染料に対して染着性を示すという事実に着目した。しかし、ベンゾイル化したセルロース系繊維をカチオン染料で染色してみると、

風合と吸湿性を損なわない範囲の置換度(0.4以下)では、染着性は示すが濃度が充分でなく、色相がくすみ、洗濯堅牢度も充分でなかつた。そこで、ベンゾイル化したセルロース系繊維にさらに酸性基を導入することを試みた。その結果、ベンゾイル基の置換度と酸性基の導入量を一定範囲内のものとする、セルロース系繊維の風合が損なわれることなく、充分な濃度と鮮明さ、および洗濯堅牢度が得られることを見出した。この発明は、このような知見を基礎として、完成されたものである。

すなわち、この発明は、セルロース系繊維に酸性基、および酸性基を含まない芳香族置換基を導入し、酸性基の導入量を80ないし180ミリ当量/セルロース系繊維 $g$ とし、酸性基を含まない芳香族置換基の置換度を0.07ないし0.4とし、得られた繊維をカチオン染料で染色することを特徴とする、セルロース系繊維の染色方法である。

この発明でいうセルロース系繊維は、木綿のような天然物およびビスコースのような再生繊維の何れであつてもよい。また、セルロース系繊維は、セルロース系繊維100%の形であつても、アクリル繊維またはカチオン染料可染型ポリエステル繊維と混紡または交織されたものであつてもよい。さらに、ここでいうセルロース系繊維は、紡績によつて糸にされる以前の形態であつてもよく、糸または織物の形態であつてもよい。

上記酸性基としては、カルボキシ基、スルホ基、リン酸基、およびホスホン酸基等が含まれる。これらの酸性基は、脂肪族炭化水素残基または芳香族炭化水素残基と結合した形で導入されてもよい。

また、上記酸性基を含まない芳香族置換基としては、アリールカルボニル基、アリールスルホニル基、ジアリールりん酸(例えばジフェニールりん酸)の水酸基から水素原子を除いた残基、および

アラルキル基(例えばベンジル基)等が含まれる。上記芳香族置換基は、置換分としてハロゲン原子、ニトロ基等を含んでいてもよい。

上記酸性基の導入量とは、セルロース系繊維1 $g$ 中に含まれる酸性基のミリ当量数を意味する。また、酸性基を含まない芳香族置換基の置換度とは、セルロース系繊維の1グルコース単位に存在する8個の水酸基のうち、置換された水酸基の平均値を意味する。

上記酸性基の導入量を、30ないし180ミリ当量/セルロース系繊維 $g$ (以下、分母の「セルロース系繊維」を省略する。)とした理由は、30ミリ当量/ $g$ 未満ではカチオン染料がセルロース系繊維に充分吸収されず、180ミリ当量/ $g$ を超えると、洗濯堅牢度が低下するからである。また、上記酸性基を含まない芳香族置換基の置換度を、0.07ないし0.4とした理由は、0.07未満ではセルロース系繊維の性質が充分改良されず、0.4

を超えると風合が損なわれるからである。

セルロース系繊維に酸性基、および酸性基を含まない芳香族置換基を導入するには、種々の公知の方法が利用できる。また、酸性基と、酸性基を含まない芳香族置換基とは、何れか一方を先に導入してもよく、同時に導入してもよい。

酸性基を導入する手段には、エステル化、エーテル化、およびグラフト重合が含まれる。そのうち、エステル化は、例えばトリメリット酸、クエン酸、りん酸等の多塩基性酸、テレフタル酸クロライド、アジピン酸クロライド等の多価カルボン酸塩化物、フェニルホスホン酸ジクロライド、フェニルりん酸ジクロライド等の多塩基性酸ジクロライド、無水フタル酸、無水トリメリット酸等の多価カルボン酸無水物を用いて行なうことができる。エーテル化は、例えばクロル酢酸、パロエタンスルホン酸等のハロゲン置換有機酸を用いて行なうことができる。グラフト重合は、例えばアク

リル酸、メタクリル酸等の不飽和有機酸を用いて行なうことができる。

酸性基を含まない芳香族置換基を導入する手段には、エステル化、およびエーテル化が含まれる。そのうち、エステル化は、例えば塩化ベンゾイル、塩化クロルベンゾイル、塩化ニトロベンゾイル、塩化ナフトイルジフェニルりん酸クロライド、ペンゼンスルホンクロライド、パラトルエンスルホンクロライド等の酸塩化物、または無水安息香酸、無水イサト酸等の酸無水物を用いて行なうことができる。エーテル化は、例えば塩化ベンジル、塩化パラクロルベンジル等のハロゲン化アラキルを用いて行なうことができる。

上記酸性基の導入、および酸性基を含まない芳香族置換基の導入のための具体的処理手段としては、次のような方法が含まれる。第1の方法は、セルロース系繊維をまずアルカリ水溶液および反応試薬の溶液の何れか一方に浸漬し、次いで他方

に浸漬して、反応させる方法である。この方法は、反応試薬として、酸塩化物、酸無水物を用いるエステル化、および、ハロゲン置換有機酸、ハロゲン化アラキル等を用いるエーテル化に適用することができる。第2の方法は、セルロース系繊維をピリジン、キノリン等の塩基性有機溶媒の存在下に、反応試薬の溶液に浸漬する方法である。この方法は、反応試薬として酸塩化物を用いるエステル化に適用することができる。第3の方法は、セルロース系繊維を反応試薬と触媒または反応促進剤を含む溶液に浸漬した後、パフド・ドライ・キュア法によつて反応させる方法である。この方法は、反応試薬として酸無水物、多価カルボン酸またはりん酸を用いるエステル化、および不飽和カルボン酸を用いるグラフト重合に適用することができる。

酸性基を導入する反応と、酸性基を含まない芳香族置換基を導入する反応の処理手段が、上記第

1ないし第3の方法の中で、同一の方法に属し、しかも使用する2つの反応試薬の反応性が類似している場合には、この2つの反応は同時に行なうことができる。この場合の、酸性基を導入するための反応試薬と、酸性基を含まない芳香族置換基を導入するための反応試薬との混合割合は、1対2ないし1対50程度が好ましい。2つの反応を同時に行なうことができる場合としては、例えば、反応試薬としてフェニルりん酸ジクロライドと塩化ベンゾイルとを用いて第1の方法で反応させる場合、反応試薬としてテレフタル酸クロライドと塩化パラニトロベンゾイルとを用いて第2の方法で反応させる場合、反応試薬として無水フタル酸と無水イサト酸とを用いて第3の方法で反応させる場合等が含まれる。

この発明の方法では、セルロース系繊維に対する酸性基の導入量を30ないし180ミリ当量/切とし、酸性基を含まない芳香族置換基の置換度

を0.07ないし0.4とすることが必要である。上記導入量および置換度の調節は、反応試薬の濃度、処理温度、処理時間、触媒使用の有無等の反応条件を調節することによつてできる。

この発明方法では、上記のように処理したセルロース系繊維を、カチオン染料により染色する。その場合の染色方法としては、セルロース系繊維10.0%の場合は、通常の浸染法により、80ないし100℃で染色することができ、アクリル繊維またはカチオン染料可染型ポリエステル繊維との混紡または交織製品の場合は、アクリル繊維またはカチオン染料可染型ポリエステル繊維の通常の染色法によることができる。また、カチオン可染型繊維用の転写紙を用いる方法も、通常の方法をそのまま採用できる。

この発明方法によれば、セルロース系繊維そのままではカチオン染料により染色し得なかつたのに、セルロース系繊維を改質してカチオン染料で

特開昭54-30986 (4)

染色できるようになり、しかもその染色の結果は、洗濯堅牢度のすぐれたものとなる。また、この発明方法によると、セルロース系繊維の風合いが失なわれない染色物が得られる。これらの点について、この発明の方法による染色布と、後記比較例1ないし5に記載したこの発明以外の方法による染色布とを比較すると、第1表に示す通りである。

第1表

	本発明 実施例9	比較例				
		1	2	3	4	5
風合	良好	良好	かたい	良好	良好	かたい
濃度	濃色	中色	濃色	濃色	中色	濃色
色相	鮮明	くすむ	鮮明	鮮明	鮮明	鮮明
洗濯堅牢度	4級	2級	4-5級	2-3級	1-2級	3-4級

第1表から明らかなように、セルロース系繊維に酸性基を含まない芳香族置換基のみを導入した場合（比較例1）は、濃度、色相、および洗濯堅牢度が劣る。酸性基と、酸性基を含まない芳香族

置換基を導入した場合において、芳香族置換基の置換度をこの発明で規定する範囲より高くした場合（比較例2）は風合が悪く、酸性基の導入量をこの発明で規定する範囲より高くした場合（比較例3）は、洗濯堅牢度が劣る。また、酸性基とアセチル基とを導入する方法（特公開40-13086号）において、風合を損なわない程度に低置換度（比較例4）では、濃度、洗濯堅牢度が劣り、高置換度（比較例5）では、風合が劣る。これに対して、この発明の方法によるときは、風合、濃度、色相、洗濯堅牢度のすべてにおいて、すぐれたものが得られる。

次に、実施例を挙げて、この発明方法を詳細に説明し、比較例により、この発明の効果を明らかにする。なお、実施例および比較例において、酸性基の導入量、置換度、風合、染色濃度、色相、洗濯堅牢度および耐光堅牢度を測定したが、その測定方法は次の通りである。

#### (1) 酸性基の導入量

細かく粉碎した試料約2.5gの乾燥重量(a)を測定した後、1%塩酸に分散させ、ろ過する。充分洗浄後、湿った試料を秤量し、（湿った試料の重量）-G=gを求める。1g中に塩化ナトリウム5.85gと炭酸水素ナトリウム0.89gとを含む水溶液50ml中に、上記試料を加え、充分攪拌して1時間放置した後ろ過する。ろ液25mlを0.01N塩酸で滴定し、要した塩酸の量をB(ml)とする。別に、上記塩化ナトリウムと炭酸水素ナトリウムとを含む水溶液25mlを0.01N塩酸で滴定して、要した塩酸の量をD(ml)とする。導入量(b)は、次の式で与えられる。

$$b(\text{ミリ当量}/100.0g) = (b-a - \frac{a \cdot D}{50}) \times \frac{2}{U} \times 10$$

#### (2) 置換度

処理前のセルロース系繊維の重量をAとし、処理後のセルロース系繊維の重量をBとし、導入

された置換基の式をAとすると、置換度は次の式で与えられる。

$$\text{置換度} = \frac{(B-A) \times 102.08}{A \times (B-1.08)}$$

ここで、102.08は1グルコース単位の式量、

1.08は水素の原子量である。

(3) 風合

手触りにより判定した。

(4) 染色および色相

肉眼で判定した。

(5) 洗濯堅牢度

JIS 0844 A-3の方法により測定した。

(6) 耐光堅牢度

JIS 0843の方法により測定した。

実施例 1

モノクロル酢酸ナトリウム5%、水酸化ナトリウム1.7%を含む水溶液500 mlに、綿100%の織物5gを浸漬し、100%に絞り、140°Cで8分間熱処理した。充分洗浄し、乾燥した

後、綿織物をりん酸水素2ナトリウム4%、尿素16%を含む水溶液500 mlに浸漬し、100%に絞り、150°Cで8分間熱処理した。充分洗浄し、乾燥して、酸性基の導入量170ミリ当量/4g、酸性基を含まない芳香族置換基の置換度0.21の改質綿織物を得た。

この改質綿織物を、カヤクリルブリリアントレッドBB3% (O.W.F)を用い、浴比1:60で、100°Cにおいて30分間染色し、水洗後乾燥した。こうして染色された改質綿織物は、濃赤色に染色されており、洗濯堅牢度が4級、耐光堅牢度が4級であった。

実施例 3

カチオン染料可染型ポリエステル繊維と綿との交織布5gを、水酸化ナトリウム30%水溶液500 mlに浸漬し、100%に絞り、無水安息香酸1.5gと無水フタル酸3gを含むトル

後、綿織物をさらにベンゼンスルホンクロライド500 mlに浸漬し、100%に絞り、水酸化ナトリウム30%、マーセロール4.4%を含む水溶液1gに浸漬し、32°Cで2分間処理した。充分洗浄し、乾燥して、酸性基の導入量160ミリ当量/4g、酸性基を含まない芳香族置換基の置換度0.16の改質綿織物を得た。

この改質綿織物を、カチロンビニアブルー60H3% (O.W.F)を用い、浴比1:60で、100°Cにおいて30分間染色し、水洗後乾燥した。こうして染色された改質綿織物は、風合が良好であり、鮮明な濃青色に染色されており、洗濯堅牢度が4級、耐光堅牢度が3級であった。

実施例 2

綿100%の織物5gを水酸化ナトリウム20%水溶液500 mlに浸漬し、100%に絞り、塩化パラニトロベンゾイル1.5gを含むトルエン溶液1gに浸漬し、50ないし60°Cで20

分間処理した。充分水洗し、乾燥して、酸性基の導入量120ミリ当量/4g、酸性基を含まない芳香族置換基の置換度0.18の改質交織布を得た。

この改質交織布を、カヤクリルブリリアントオレンジRL4% (O.W.F)を用い、浴比1:60で、120°Cにおいて45分間染色し、水洗後乾燥した。こうして染色された改質交織布は、一様に濃橙色に染色されており、洗濯堅牢度が4-5級、耐光堅牢度が4-5級であった。

実施例 4

カチオン染料可染型ポリエステル繊維50%と綿50%との混紡布5gを、フェニルホスホン酸クロライド50gと塩化ベンゾイル450gとの混合液に浸漬し、100%に絞り、25%水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、80°Cで4分間処理した。充分洗浄し、乾燥して、酸性

基の導入量50ミリ当量/モル、酸性基を含まない芳香族置換基の置換度0.19の改質綿紡布を得た。

この改質綿紡布を、エストラブリアントピンクB8% (O.W.F)を用い、浴比1:80で、120°Cにおいて45分間染色し、水洗後乾燥した。こうして染色された改質綿紡布は、一樣に濃赤色に染色されており、洗濯堅牢度が4~5級、耐光堅牢度が4~5級であつた。

#### 実施例5

綿100%の織物5gをジフェニルりん酸クロライド40gとジフェニルりん酸ジクロライド4gとを含むビリジン溶液1gに浸漬し、70ないし80°Cで1時間処理した。充分洗浄し、乾燥して、酸性基の導入量80ミリ当量/モル、酸性基を含まない芳香族置換基の置換度0.11の改質綿織物を得た。

この改質綿織物を、エストラブイエローE-

色に染色されており、洗濯堅牢度が4級、耐光堅牢度が3級であつた。

#### 実施例7

実施例2に記載した方法で得られた未染色の改質綿織物を、カチオン染料可染型織物用の赤色転写紙(日本サブリスタティブ社製)を用いて、210°Cで8分間転写染色した。こうして染色された改質綿織物は、鮮明な濃赤色に染色されており、洗濯堅牢度が4級、耐光堅牢度が4級であつた。

#### 実施例8

実施例4に記載した方法で得られた未染色の改質綿紡布を、カチオン染料可染型織物用の青色転写紙(日本サブリスタティブ社製)を用いて、210°Cで8分間転写染色した。こうして染色された改質綿紡布は、鮮明な濃青色に染色されており、洗濯堅牢度が4~5級、耐光堅牢度が4~5級であつた。

特開54-30936(6)

7GL8% (O.W.F)を用い、浴比1:80で、100°Cにおいて30分間染色し、水洗後乾燥した。こうして染色された改質綿織物は、濃青色に染色されており、洗濯堅牢度が4~5級、耐光堅牢度が6級であつた。

#### 実施例6

綿100%の織物5gを無水イソチ酸40g、無水トリメリット酸4g、酢酸カリウム10g、および水20gを含むジメチルスルホキシド溶液500mlに浸漬し、100%に絞り、140°Cで8分間熱処理した。充分洗浄し、乾燥して、酸性基の導入量180ミリ当量/モル、酸性基を含まない芳香族置換基の置換度0.18の改質綿織物を得た。

この改質綿織物を、エストラブブラウンE-3GL8% (O.W.F)を用い、浴比1:80で、100°Cにおいて30分間染色し、水洗後乾燥した。こうして染色された改質綿織物は、濃茶

#### 実施例9

綿100%の織物を第二りん酸アンモニウム4%、尿素15%を含む水溶液に浸漬し、脱水乾燥後150°Cで3分間熱処理した。さらに、この綿織物を10%塩化ベンゾイルビリジン溶液中、浴比1:25で70°Cにおいて7分間処理し、洗浄後乾燥して酸性基の導入量120ミリ当量/モル、酸性基を含まない芳香族置換基の置換度0.35の改質綿織物を得た。

この改質綿織物を、カチロンビュアブルー5GL8% (O.W.F)を用いて、浴比1:80で100°Cにおいて30分間染色し、水洗後乾燥した。こうして染色された改質綿織物は、風合が良好であり、濃色に染色されており、洗濯堅牢度は4級であつた。

#### 比較例1

実施例9で用いたのと同じ綿織物を10%塩化ベンゾイルビリジン溶液中、浴比1:25

で70°Cにおいて7分間処理し、洗浄後乾燥して置換度0.35のベンゾイル化絹織物を得た。

このベンゾイル化絹織物を実施例9と同一の方法で染色して得られた織物は、風合が良好であるが、染色濃度は中色で、くすんでおり、洗濯堅牢度が2級で劣っていた。

#### 比較例2

実施例9で用いたのと同じの絹織物を第二りん酸アンモニウム4%、尿素15%を含む水溶液に浸漬し、脱水乾燥後150°Cで3分間加熱処理した。さらに、この絹織物を10%塩化ベンゾイルピリジン溶液中、浴比1:25で70°Cにおいて16分間処理し、洗浄後乾燥して酸性基の導入量120ミリ当量/g、酸性基を含まない芳香族置換基の置換度0.6の改質絹織物を得た。

この改質絹織物を実施例9と同一の方法で染色して得られた織物は、鮮明な濃色に染色され

た。洗浄し乾燥した後、この絹織物をさらに硫酸触媒を含む15%無水酢酸トリクレン溶液中30°Cで12分間処理し、洗浄後乾燥して酸性基の導入量120ミリ当量/g、アセチル基の置換度0.8の改質絹織物を得た。

この改質絹織物を実施例9と同一の方法で染色して得られた織物は、風合が良好であり、鮮明に染色されていたが、染色濃度が中色で充分でなく、洗濯堅牢度が1~2級で劣っていた。

#### 比較例5

実施例9で用いたのと同じの絹織物を第二りん酸アンモニウム4%、尿素15%を含む水溶液に浸漬し、脱水乾燥後150°Cで3分間加熱処理した。洗浄し乾燥した後、この絹織物をさらに硫酸触媒を含む15%無水酢酸トリクレン溶液中40°Cで18分間処理し、洗浄後乾燥して酸性基の導入量120ミリ当量/g、アセチル基の置換度1.5の改質絹織物を得た。

ており、洗濯堅牢度は4~5級であつたが、手触りがかたくて風合が悪かつた。

#### 比較例8

比較例1に記載した方法で処理したベンゾイル化絹織物を、第二りん酸アンモニウム12%、尿素80%を含む水溶液に浸漬し、脱水乾燥後150°Cで7分間加熱処理し、洗浄後乾燥して酸性基の導入量880ミリ当量/g、酸性基を含まない芳香族置換基の置換度0.85の改質絹織物を得た。

この改質絹織物を実施例9と同一の方法で染色して得られた織物は、風合が良好であり、鮮明な濃色に染色されていたが、洗濯堅牢度が2~3級で劣っていた。

#### 比較例4

実施例9で用いたのと同じの絹織物を第二りん酸アンモニウム4%、尿素15%を含む水溶液に浸漬し、脱水乾燥後150°Cで8分間加熱

処理した。この改質絹織物を実施例9と同一の方法で染色して得られた織物は、鮮明な濃色に染色されていたが、手触りがかたくて風合が悪く、洗濯堅牢度が3~4級ですぐれていなかった。

発明者	寺	田	裕	彦
	阿	酒	井	雅
	岡	榮	山	正
				夫

出願人 敬島紡績株式会社

代理人 弁理士 酒井正美